

# Экспериментальные и экспедиционные исследования

УДК 551.464 (262.5)

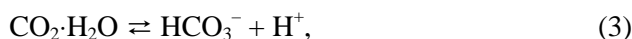
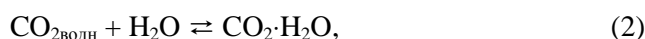
Д.С. Хоружий, Е.И. Овсяный, С.К. Коновалов

## Сопоставление результатов определения карбонатной системы и общей щелочности морской воды по данным различных аналитических методов

На основании гидрохимических исследований вод Севастопольской бухты обсуждаются результаты определения карбонатной системы и общей щелочности морской воды двумя методами. С использованием линейного метода наименьших квадратов сравниваются результаты расчета карбонатной системы по рН и общей щелочности и по рН и растворенному неорганическому углероду. Показано, что в исследованном диапазоне значений рН, *Alk* и *TCO<sub>2</sub>* средние относительные расхождения значений фугитивности  $\text{CO}_2$ , концентраций растворенного  $\text{CO}_2$  и иона  $\text{CO}_3^{2-}$ , рассчитанных с использованием различных исходных параметров, составляют 3,0; 1,0 и 9,6% соответственно.

**Ключевые слова:** карбонатная система Черного моря, общая щелочность морской воды, растворенный неорганический углерод морской воды, водородный показатель морской воды, сравнение методов расчета карбонатной системы, измерение растворенного неорганического углерода в морской воде.

Растворенный в морской воде углекислый газ находится в динамическом равновесии с угольной кислотой и продуктами диссоциации угольной кислоты и ее солей [1]:



Совокупность производных углекислого газа и угольной кислоты называется карбонатной системой морской воды. Суммарное содержание этих соединений выражают в виде общей концентрации растворенного неорганического углерода (*TCO<sub>2</sub>*).

В процессе изучения гидрохимического режима акваторий расчет карбонатной системы является важной задачей, что обусловлено ее доминирующей ролью в формировании кислотно-основного равновесия природных вод. Данные о соотношении компонентов карбонатной системы используются при определении направления потоков неорганического углерода, в первую оче-

© Д.С. Хоружий, Е.И. Овсяный, С.К. Коновалов, 2011

ISSN 0233-7584. Мор. гидрофиз. журн., 2011, № 3

33

редь потоков углекислого газа на границе океан – атмосфера, а также при количественной оценке баланса неорганического углерода в водных экосистемах [2].

Любое изменение внешних условий (температуры, солёности, ионной силы раствора, давления) в естественной среде или при выполнении химического анализа приводит к смещению равновесия и изменению соотношения компонентов карбонатной системы. Вследствие этого определение концентраций отдельных компонентов возможно лишь расчетным путем на основании известных констант диссоциации угольной кислоты и величин, которые могут быть определены непосредственно, – водородного показателя (рН), общей щёлочности (*Alk*, или  $T_A$ ), парциального давления углекислого газа ( $pCO_2$ ), соответствующего концентрации  $CO_2$  в воде, и суммарной концентрации растворенного неорганического углерода ( $T_{CO_2}$ ). Вместо  $pCO_2$  используется фугитивность  $fCO_2$  (фугитивность – величина, используемая вместо давления или парциального давления для расчета свойств реальных газов с помощью термодинамических соотношений, выведенных для идеальных газов).

В расчете карбонатной системы используются константа Генри  $K_0^*$ :

$$K_0^* = \frac{[CO_2^*]_{\text{водн}}}{f(CO_2)} \quad (5)$$

и эффективные константы диссоциации угольной кислоты  $K_1^*$  и  $K_2^*$ :

$$K_1^* = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2O \cdot CO_2]}, \quad (6)$$

$$K_2^* = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}. \quad (7)$$

Численные значения констант рассчитывают с учетом солёности ( $S$ ) и температуры ( $T$ ) воды [3, 4]. Совокупность всех форм неорганического углерода может быть представлена в следующем виде [4]:

$$[T_{CO_2}] = [CO_2^*] \left( 1 + \frac{K_1^*}{[H^+]} + \frac{K_1^* K_2^*}{[H^+]^2} \right). \quad (8)$$

Таким образом, концентрации всех компонентов карбонатной системы, представленной уравнениями (1) – (4), при известных температуре и солёности морской воды можно рассчитать на основании любых двух известных параметров [1, 3, 4].

К настоящему времени накоплены результаты многолетних гидрохимических исследований вод Черного моря, в ходе которых определялись значения рН и *Alk* морской воды. Эти параметры широко используются для расчета и ретроспективной оценки состояния карбонатной системы, позволяющей выявить тенденции в ее изменении [5]. Использование общей щёлочности в качестве исходного параметра при расчете является источником неопреде-

ленности вследствие того, что ее значение определяется не только продуктами диссоциации угольной кислоты, как это предполагается при расчете, но и другими слабыми кислотами и основаниями, истинный вклад которых корректно учесть невозможно [1]:

$$Alk = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + \\ + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots - [\text{H}^+]_{\text{F}} - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \quad (9)$$

С появлением инфракрасных и кулонометрических анализаторов [1, 6] стало возможным прямое определение  $\text{TCO}_2$ . Эти методы позволяют исключить влияние на результат анализа неопределенностей, возникающих при использовании общей щелочности в качестве одного из исходных параметров.

При использовании данных, полученных в разное время различными методами, необходимо оценить сопоставимость результатов. Подобного рода работы выполнялись рядом исследователей [7, 8]. В частности, в работе [7] сопоставляются данные прямых измерений  $p\text{CO}_2$  с результатами расчетов на основании определений  $\text{TCO}_2$  и  $Alk$ . Авторы отмечают, что измеренные значения фугитивности углекислого газа были на  $3,35 \pm 1,22\%$  больше расчетных величин. Значения констант диссоциации, приведенные в более ранних работах на основании расчетов  $f\text{CO}_2$ , были примерно на 10% меньше величин, полученных в результате прямых измерений  $f\text{CO}_2$ .

Нам не известно, чтобы аналогичные работы выполнялись для условий Черного моря, воды которого по своим гидрохимическим характеристикам существенно отличаются от океанических [1].

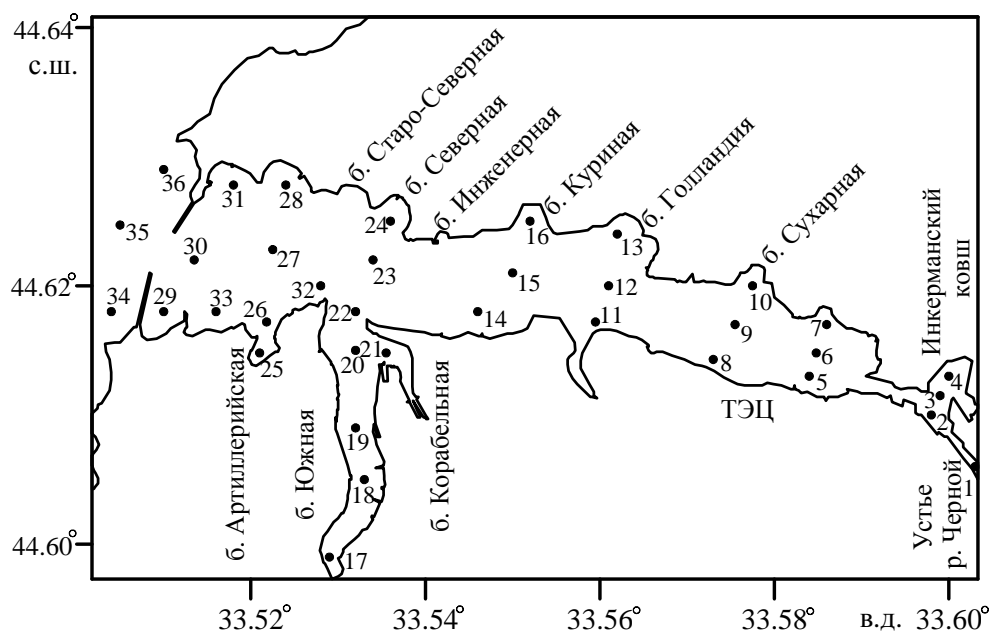
Цель данной работы – сравнение результатов расчетов карбонатной системы черноморских прибрежных вод, полученных двумя способами. В первом случае в качестве исходных параметров использовались результаты рН-метрии и титриметрического определения общей щелочности, во втором – результаты прямого определения растворенного неорганического углерода и рН. Также оценивалась возможность расчетного определения  $Alk$  морской воды на основании измерения рН и  $\text{TCO}_2$ .

### Материалы и методы исследования

Для сравнения результатов расчета и экспериментального определения  $\text{TCO}_2$  и  $Alk$  при отсутствии влияния посторонних ионов было выполнено исследование модельного раствора карбоната натрия, приготовленного на деионизированной воде в лаборатории.

Сравнительный анализ проб морской воды выполнялся на основании результатов гидрохимических исследований вод Севастопольской бухты в 2009 г. Для расчета и сравнения был взят массив данных, полученный в ходе двух съемок, выполненных в марте и июне 2009 г. Пробы были отобраны в разных частях акватории Севастопольской бухты из придонного и поверхностного слоев. Вследствие этого влияние процессов, протекающих на границах раздела вода – атмосфера и вода – донные отложения, а также воздействия берегового и речного стоков были выражены в различной степени.

Схема станций отбора проб показана на рис. 1. Общее число проб, для которых определялись рН,  $Alk$  и  $TCO_2$ , составило 144. При обработке экспедиционных данных из общего массива была исключена одна проба с малым содержанием кислорода (34% насыщения).



Р и с. 1. Схема расположения станций отбора проб воды в акватории Севастопольской бухты

В работе используется соотношение компонентов карбонатной и общей щелочности, полученное для открытых акваторий, воды которых достаточно однородны по своим гидрохимическим характеристикам (в том числе и по содержанию кислорода, аммония, фосфатов, силикатов). Поэтому корректное использование этого соотношения возможно лишь при условии, что соленость и общие биогеохимические характеристики незначительно отличаются от типичных показателей поверхностных морских вод. При дефиците кислорода, как и в анаэробных условиях, соотношение компонентов общей и карбонатной щелочности существенно отличается от характерного для поверхностных морских вод.

Пробы отбирались в стеклянные склянки с притертыми пробками. Их доставка в лабораторию и обработка выполнялись в день отбора. Перед определением рН,  $Alk$  и  $TCO_2$  морскую воду не фильтровали.

Для измерения рН применялся иономер И-160 со стеклянным измерительным электродом, хлор-серебряным электродом сравнения и термокомпенсатором. Для калибровки прибора использовались буферные растворы 2-го класса точности – фосфатный буферный раствор, содержащий по  $0,025 \text{ моль/дм}^3 \text{ KN}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , и боратный буферный раствор, содержащий  $0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . При температуре  $25^\circ\text{C}$  рН этих растворов составлял соответственно 6,86 и 9,18 по шкале *NBS (National Bureau of*

*Standards*) при абсолютной погрешности измерения  $pH \pm 0,02$ . Для определения  $pH$  *in situ* вводились поправки, учитывающие влияние температуры [9].

Определение щелочности выполняли титриметрически в соответствии с [10]. Для титрования применяли автоматическую бюретку *Metrohm Dosimat® Model 765*, которая позволяет определять расход титранта с точностью до  $\pm 0,001$  см<sup>3</sup>. В качестве титранта использовали раствор HCl концентрацией 0,02 моль/дм<sup>3</sup>, стандартизацию которого производили по раствору Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> концентрацией 0,025 моль/дм<sup>3</sup>.

Определение растворенного неорганического углерода проводили с помощью приборного комплекса *AS-C3* на базе инфракрасного анализатора *LI-7000 DP* [11, 12]. Для калибровки прибора был использован раствор карбоната натрия в деионизированной воде, которую освобождали от углекислого газа кипячением и продувкой аргоном. Концентрация карбоната натрия соответствовала концентрации TCO<sub>2</sub>, равной 4000 мкмоль/дм<sup>3</sup> [6].

В ходе определения TCO<sub>2</sub> аликвота исследуемой морской воды поступала в реактор прибора. Туда же автоматически добавлялся фиксированный объем реагента – раствора ортофосфорной кислоты и хлористого натрия (концентрация каждого из веществ составляла 10%). Отбор пробы и реактива производился с помощью прецизионного поршневого насоса, входящего в состав приборного комплекса. Выделяющийся углекислый газ с током газа-носителя поступал в измерительную ячейку анализатора *LI-7000 DP*. В качестве газа-носителя использовали аргон высшего сорта (объемная доля аргона 99,993%, объемная доля водяного пара 0,0009%, объемная доля углеродсодержащих соединений в пересчете на CO<sub>2</sub> – не более 0,00034%).

Для расчетов концентраций компонентов карбонатной системы применялся алгоритм, описанный в [4], позволяющий на основании двух известных параметров находить значения остальных четырех показателей. Для этого были использованы экспериментально полученные значения  $pH$  и  $Alk$  в первом случае,  $pH$  и TCO<sub>2</sub> – во втором.

В первом случае для расчета концентрации растворенного углекислого газа использовали уравнение [4]

$$[CO_2^*] = \left( Alk - \frac{B_T K_B^*}{K_B^* + [H^+]} - \frac{K_W^*}{[H^+]} + [H^+] \right) / \left( \frac{K_1^*}{[H^+]} + 2 \frac{K_1^* K_2^*}{[H^+]^2} \right), \quad (10)$$

где  $[CO_2^*]$  – концентрация углекислого газа и угольной кислоты в пробе воды;  $Alk$  – экспериментально определенное значение общей щелочности;  $[H^+]$  – величина активности ионов водорода, рассчитанная по данным pH-метрии;  $K_1^*$  и  $K_2^*$  – эффективные константы диссоциации угольной кислоты;  $B_T$  – концентрация бора;  $K_B^*$  – константа диссоциации борной кислоты с учетом температуры и солёности пробы;  $K_W^*$  – константа диссоциации воды с учетом температуры и солёности пробы. При расчете численных значений всех констант в уравнении (10) использовались данные о  $T$  и  $S$  воды в момент отбора проб [3].

Общая щелочность и концентрация неорганического углерода не зависят от температуры, а для водородного показателя, на основании которого рассчитывались концентрации компонентов карбонатной системы, вводилась соответствующая температурная поправка, позволяющая определить значение pH при температуре *in situ*. В расчетах во всех случаях использовалась температура *in situ* для обеспечения единообразия условий получения результатов. Было сделано предположение, что влиянием минорных кислотно-основных пар (фосфаты, силикаты и т. д.) на величину общей щелочности можно пренебречь.

При расчете предполагалось, что бор является консервативным элементом, доля которого в солёности постоянная. Для оценки его концентрации предположен ряд уравнений [4, 13]. Как и в случае с константами диссоциации угольной кислоты, эти уравнения были выведены на основании исследований океанических вод. В данной работе при расчетах использовали следующее уравнение [4]:

$$B_T = 4,16 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{S}{35}. \quad (11)$$

Активность ионов водорода, общая щелочность, концентрация растворенного неорганического углерода, как и концентрации остальных компонентов карбонатной системы, выражены в мкмоль/кг морской воды. Плотность морской воды рассчитывалась согласно [4].

В расчете компонентов карбонатной системы ключевую роль играют константы диссоциации угольной кислоты [13 – 15], которые в свою очередь рассчитываются с использованием данных о температуре и солёности морской воды, а также эмпирических постоянных коэффициентов, выведенных на основании исследования большого количества проб. В данной работе для расчетов были использованы константы, предложенные *F.J. Millero* [3], которые могут применяться в интервале значений температуры 0 – 45°C и солёности 5 – 42.

Во втором случае (при использовании результатов измерения  $TCO_2$  и pH) концентрацию растворенного углекислого газа находили по уравнению [4]

$$[CO_2^*] = \frac{TCO_2}{\left(1 + \frac{K_1^*}{[H^+]} + \frac{K_1^* K_2^*}{[H^+]^2}\right)}, \quad (12)$$

где  $TCO_2$  – экспериментально определенная концентрация растворенного неорганического углерода (мкмоль/кг).

Этот метод позволяет избежать ошибок, возникающих при расчете карбонатной щелочности по результатам аналитического определения общей щелочности.

Общая щелочность представляет собой сумму акцепторов протонов, присутствующих в растворе, и определяется содержанием продуктов диссоциации слабых кислот и оснований (уравнение (9)). По современным представлениям, карбонатная щелочность составляет более 90% общей величины [1, 6], а общая щелочность определяется в основном содержанием продуктов

диссоциации угольной кислоты, борной кислоты и воды. Предполагая консервативный характер (постоянное отношение концентрации к значению солености) распределения борной кислоты и продуктов ее диссоциации в морских водах, общую щелочность можно рассчитать на основании данных о концентрациях компонентов карбонатной системы, солености и температуре воды по уравнению [1, 4]

$$Alk = [CO_2^*] \left( \frac{K_1^*}{[H^+]} + 2 \frac{K_1^* K_2^*}{[H^+]^2} \right) + \frac{B_T K_B^*}{K_B^* + [H^+]} + \frac{K_W^*}{[H^+]} - [H^+]. \quad (13)$$

Подставляя (12) в (13), получим уравнение, позволяющее найти значение  $Alk$ , исходя из концентрации  $T\text{CO}_2$  и активности ионов водорода:

$$Alk = \frac{T\text{CO}_2}{\left( 1 + \frac{K_1^*}{[H^+]} + \frac{K_1^* K_2^*}{[H^+]^2} \right)} \left( \frac{K_1^*}{[H^+]} + 2 \frac{K_1^* K_2^*}{[H^+]^2} \right) + \frac{B_T K_B^*}{K_B^* + [H^+]} + \frac{K_W^*}{[H^+]} - [H^+]. \quad (14)$$

Расчетную концентрацию  $T\text{CO}_2$  находили по уравнению (8), подставляя в него концентрацию растворенного  $\text{CO}_2$ , найденную на основании pH и  $Alk$  по уравнению (10).

Для расчета  $f\text{CO}_2$  использовали закон Генри, связывающий в состоянии равновесия концентрацию растворенного углекислого газа в воде и его фугитивность [4]:

$$[CO_2^*] = K_0^* f\text{CO}_2, \quad (15)$$

здесь  $f\text{CO}_2$  – фугитивность  $\text{CO}_2$ ;  $K_0^*$  – константа Генри, для расчета которой применялось уравнение, предложенное *R.F. Weiss* (1974) [4].

### Результаты и обсуждение

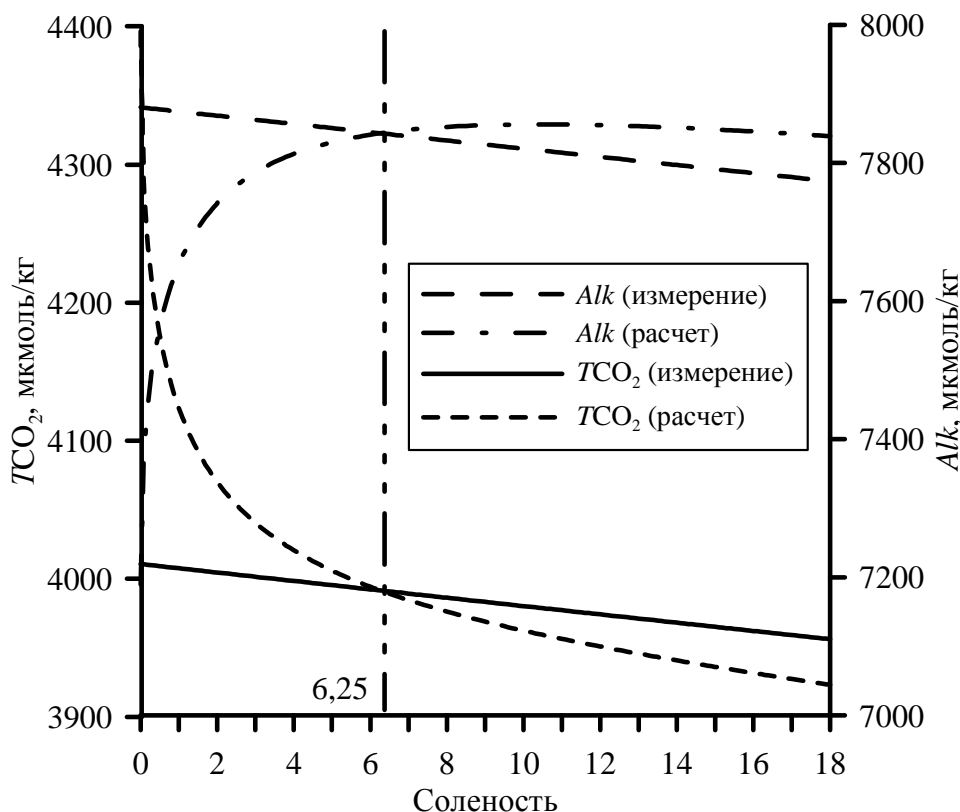
В эксперименте с модельным раствором было выполнено 8 параллельных определений  $T\text{CO}_2$ , pH и  $Alk$ . Коэффициент вариации результатов измерений неорганического углерода инфракрасным методом составил 0,30%, потенциометрического определения щелочности – 0,14%, pH-метрии – 0,15%.

Точность определения концентрации неорганического углерода инфракрасным методом с использованием приборного комплекса AS-C3 составила 0,24% от заданной концентрации. Результаты свидетельствуют, что измерение  $T\text{CO}_2$  инфракрасным методом обеспечивает высокую точность полученных данных.

Выполненный расчет  $Alk$  на основании измерений  $T\text{CO}_2$  и pH показал, что расчетные значения в среднем на 4,21% меньше результатов титриметрического определения. Единичные определения отличались на 3,80 – 4,39%, что не превышает значения относительной погрешности, предусмотренного методикой определения общей щелочности ( $\pm 4,7\%$ ).

В эксперименте с модельным раствором разность между титриметрическими и расчетными значениями общей щелочности обусловлена неопределенностью при учете влияния солености пробы на диссоциацию угольной

кислоты и гидролиз карбонатов. Зависимости результатов расчетного и экспериментального определения  $Alk$  и  $T\text{CO}_2$  от солёности при постоянной температуре раствора приведены на рис. 2. В обоих случаях при солёности 6,25 наблюдается совпадение расчетных и экспериментально найденных значений. При меньших значениях солёности абсолютная разность между экспериментальными и расчетными данными резко возрастает с противоположными знаками для  $Alk$  и  $T\text{CO}_2$ . Такая картина согласуется с ограничением диапазона солёности (5 – 42), в котором могут применяться использованные константы диссоциации угольной кислоты [3, 14]. При более высокой солёности результаты расчетного определения  $Alk$  оказываются выше, а  $T\text{CO}_2$  – ниже найденных экспериментально.



**Р и с. 2.** Зависимость значений  $Alk$ , рассчитанных по результатам определений  $T\text{CO}_2$ , и концентраций неорганического углерода, полученных по результатам определений общей щёлочности, от солёности в модельном растворе

Согласно результатам измерений, средняя концентрация  $T\text{CO}_2$  в пробах морской воды составляла 3012,6 мкмоль/кг, минимальное значение было меньше среднего на 2,1%, максимальное – больше среднего на 2,9%. Расчетные значения  $T\text{CO}_2$  в среднем были меньше экспериментальных на 3,6%. Диапазон относительных разностей между расчетными и измеренными значениями составлял от -0,1 до -5,9%.



Среднее значение  $Alk$  по результатам титриметрического определения составляло 3227,2 мкмоль/кг, по результатам расчетов – 3346,0 мкмоль/кг, что на 3,7% больше экспериментально полученных значений. Диапазон относительных разностей между расчетными и экспериментальными значениями  $Alk$  находился в пределах 0,1 – 6,1%.

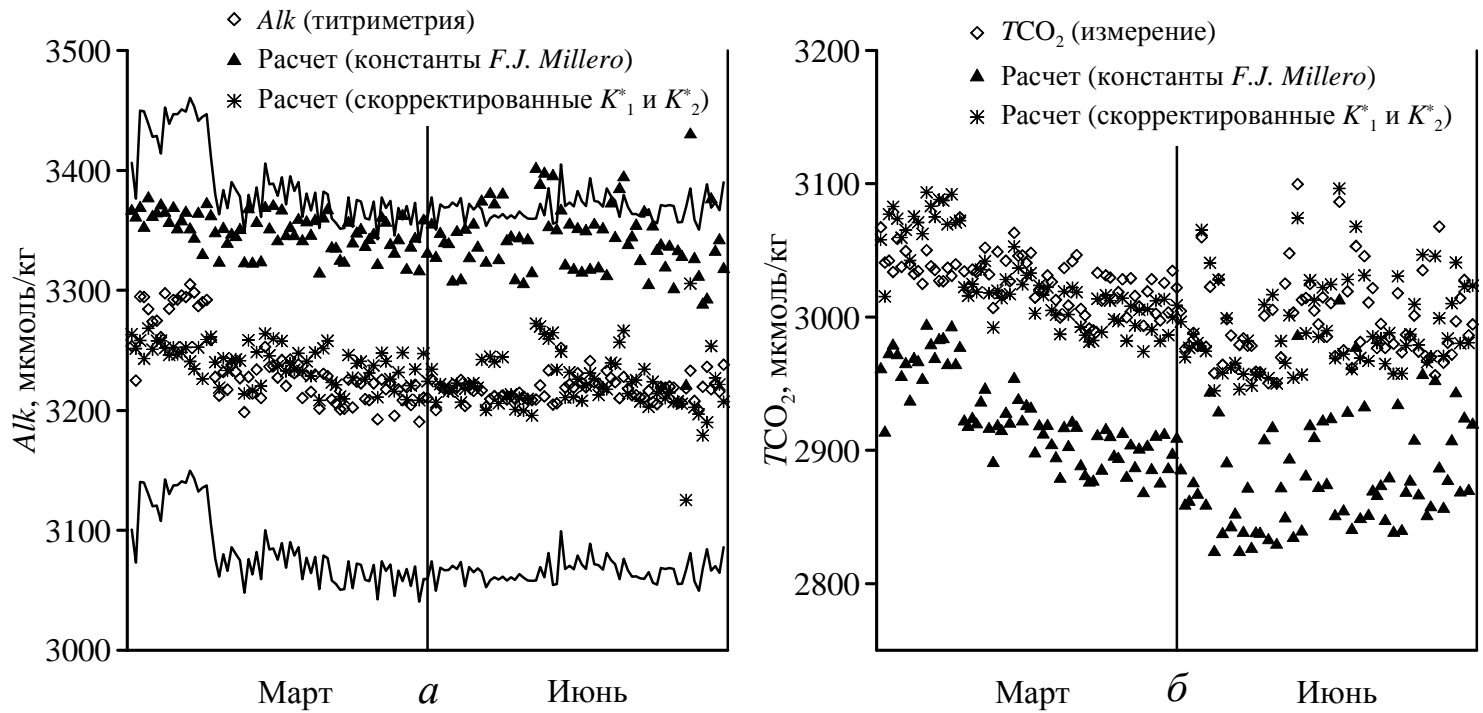
Для учета влияния солености на значения  $Alk$  и  $TCO_2$  расчеты были выполнены двумя способами. В первом случае для нахождения неорганического углерода (уравнения (8), (10)) и общей щелочности (уравнение (14)) использовались константы *F.J. Millero* [3]. Во втором случае были введены уточняющие коэффициенты для слагаемого, зависящего от солености, в выражения для расчета констант диссоциации угольной кислоты. В результате отрицательные десятичные логарифмы констант  $pK_1^*$  и  $pK_2^*$  увеличились на 0,009 и 0,024 соответственно. Согласно данным [14], такое изменение значений  $pK_1^*$  и  $pK_2^*$  не превышает погрешности расчетов этих величин. Следствием введения коэффициентов стало повышение точности расчетного определения  $Alk$  и  $TCO_2$ . На рис. 3 приведены результаты расчетов  $Alk$  и  $TCO_2$ . Сплошными линиями (рис. 3, а) показаны границы суммарной относительной погрешности методики титриметрического определения  $Alk$  ( $\pm 4,7\%$ ). Расчетные значения общей щелочности морской воды с использованием констант *F.J. Millero* во всех случаях были больше определенных экспериментально. В 11 из 143 проб, т. е. в 7,7% случаев, разность между расчетными и экспериментально полученными результатами превышала допустимую погрешность определения. При использовании уточненных констант диапазон относительных разностей расчетных значений  $Alk$  и данных титриметрии составлял от  $-2,3$  до 2,9% (в среднем  $-0,1\%$ ).

Диапазон относительных разностей расчетных значений  $TCO_2$  при использовании скорректированных констант составлял от  $-3,0$  до 2,2% (в среднем 0,1%).

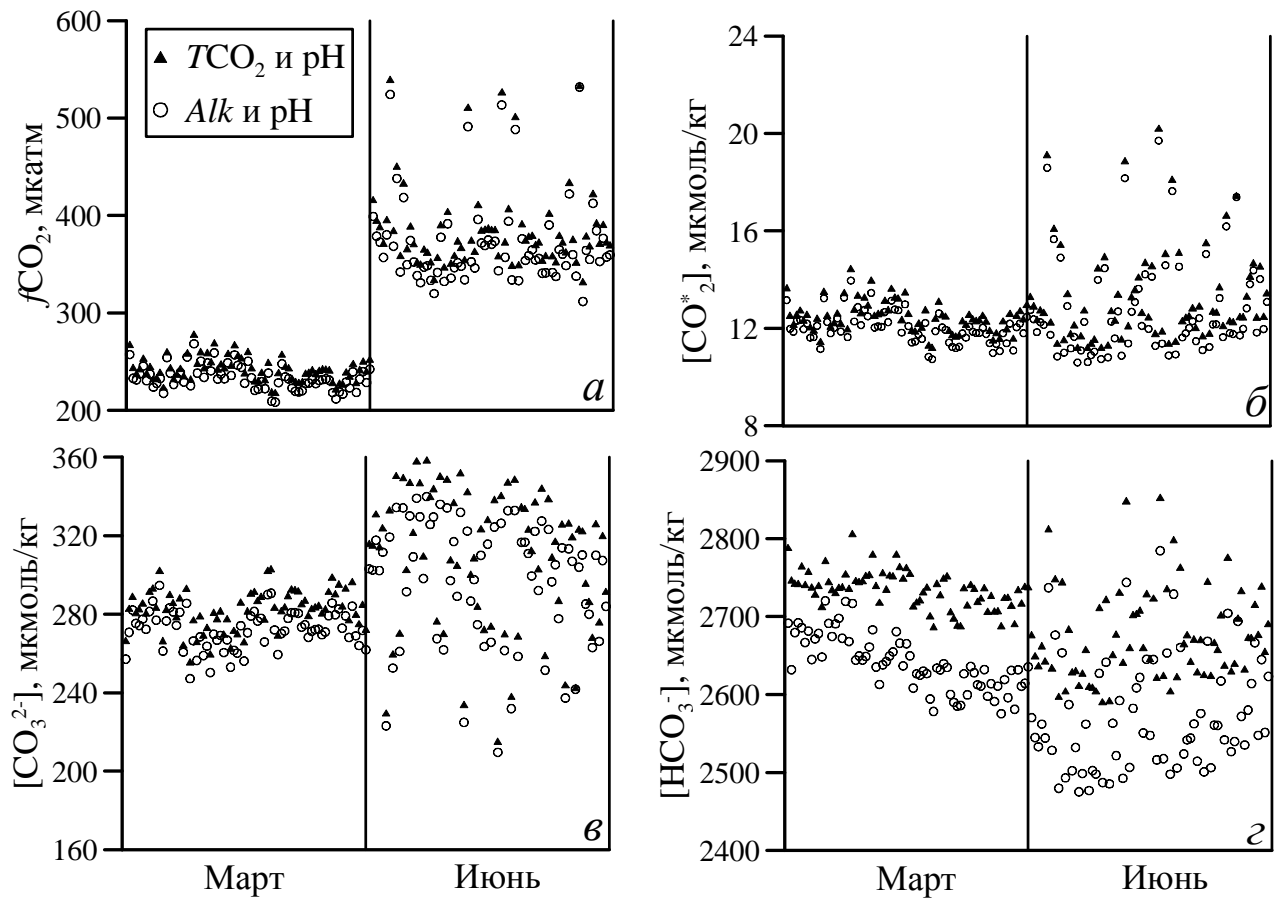
Для оценки влияния температуры, используемой в расчете констант, на результаты расчетов было выполнено сравнение значений, полученных при более высокой температуре, при которой выполнялись измерения, и температуре *in situ*. Степень влияния температуры оказалась различной для разных компонентов карбонатной системы, она зависела от способа расчета. Для  $[HCO_3^-]$  средняя относительная разность составляла 0,55% при расчете по  $TCO_2$  и рН и 1,19% – по  $Alk$  и рН, для  $[CO_2^*]$  соответствующие значения относительной разности были равны  $-0,61$  и 0,04%, для  $[CO_3^{2-}]$  они составляли  $-6,37$  и  $-5,68\%$ . Наиболее выраженным было влияние температуры на результат расчета  $fCO_2$ : относительная разность составляла  $-18,79\%$  при расчете по  $TCO_2$  и рН и  $-18,01\%$  при расчете по  $Alk$  и рН.

Зависимость расчетных значений общей щелочности от температуры была незначительной – относительная разность составляла в среднем  $-0,65\%$ .

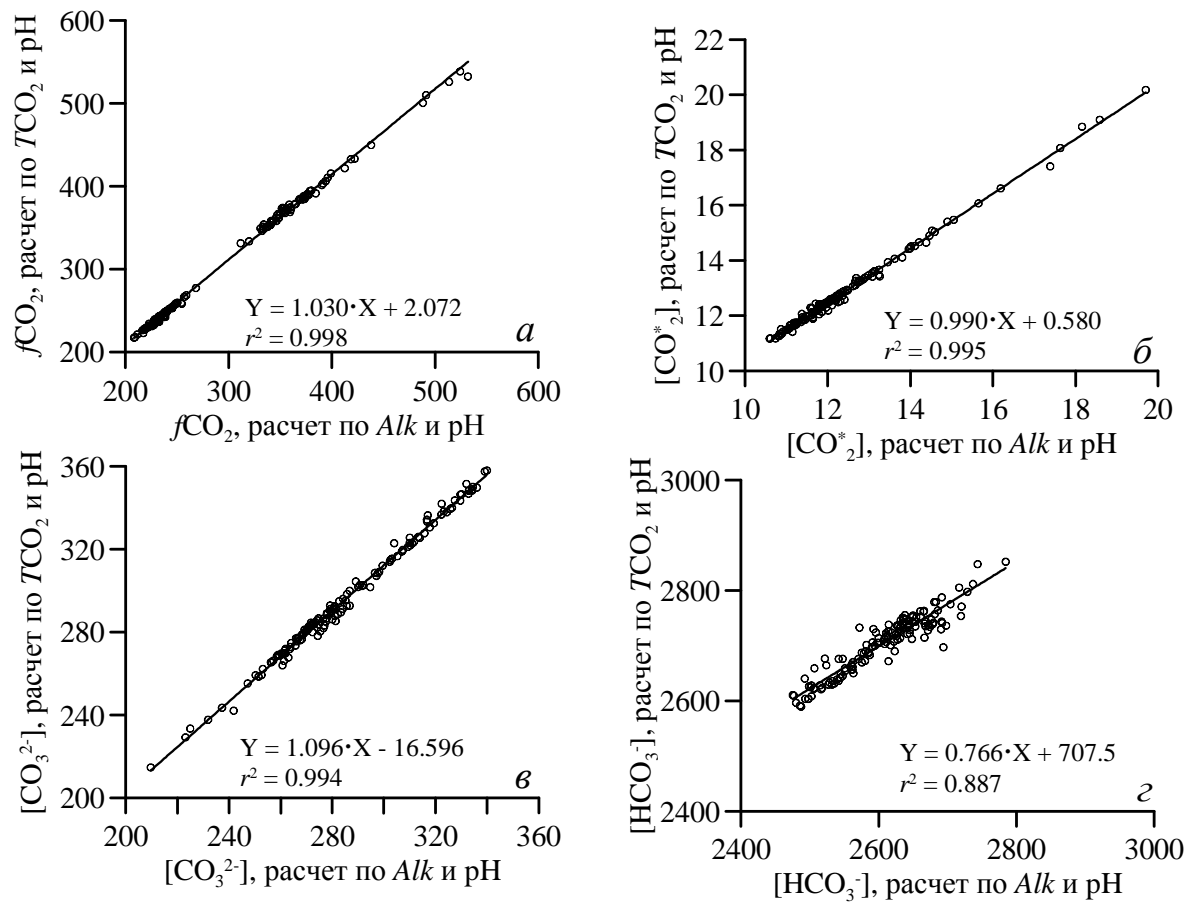
На рис. 4 представлены результаты расчетов фугитивности углекислого газа, концентрации растворенного углекислого газа, ионов  $CO_3^{2-}$  и  $HCO_3^-$ , выполненных двумя сравниваемыми методами при анализе проб воды Севастопольской бухты. Концентрации всех компонентов карбонатной системы, рассчитанные по рН и  $Alk$ , были ниже рассчитанных по рН и  $TCO_2$  в среднем на 3,6% (диапазон относительных разностей от  $-0,1$  до 5,9%).



Р и с. 3. Сравнение результатов аналитического определения и расчета величины общей щелочности (а) и неорганического углерода (б)



Р и с. 4. Расчет фугитивности углекислого газа (а), концентраций растворенного  $\text{CO}_2$  (б), ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  (в) и  $\text{HCO}_3^-$  (г) с использованием констант F.J. Millero



**Р и с. 5.** Аппроксимация результатов расчета фугитивности углекислого газа (а), концентраций растворенного  $\text{CO}_2$  (б), ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  (в) и  $\text{HCO}_3^-$  (г), полученных двумя способами с использованием констант *F.J. Millero*

Сходимость результатов двух методов во всех случаях оценивалась путем аппроксимации полученных данных линейным методом наименьших квадратов. Близость полученных данных к аппроксимирующему линейному тренду характеризовалась при помощи смешанного коэффициента корреляции ( $r^2$ ).

Результаты расчета  $[\text{CO}_2^*]$  по pH и  $Alk$  оказались на 1,0% ниже, чем по pH и  $T\text{CO}_2$ . Для  $f\text{CO}_2$  и  $[\text{CO}_3^{2-}]$  результаты были выше на 3,0 и 9,6% соответственно.

На рис. 5 показаны соответствующие аппроксимирующие линейные тренды. Высокие значения смешанного коэффициента корреляции (более 0,99), найденные для  $f\text{CO}_2$ ,  $[\text{CO}_2^*]$  и  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , рассчитанных по различным исходным параметрам, свидетельствуют о том, что эти компоненты можно определять с хорошей точностью, используя в качестве исходных параметров как  $Alk$  и pH, так и  $T\text{CO}_2$  и pH.

Для гидрокарбонат-иона, который вносит основной вклад в значение общей щелочности, коэффициент корреляции был меньше (0,887).

При использовании скорректированных констант происходит смещение равновесий компонентов карбонатной системы. Относительные изменения концентраций индивидуальных компонентов по отношению к рассчитанным по константам *F.J. Millero* характеризовались широким диапазоном в зависимости от способа расчета и доли компонента. Для гидрокарбонат-иона концентрация возросла в среднем на 4,1% (при расчете по  $T\text{CO}_2$  и pH) и на 7,9% (по  $Alk$  и pH); для  $[\text{CO}_2^*]$  и  $f\text{CO}_2$  изменение составило 18,7 и 23,0% соответственно; для карбонат-иона при расчете по  $T\text{CO}_2$  и pH и по  $Alk$  и pH концентрация уменьшилась на 38,2 и 36,0% соответственно.

Одновременно при использовании скорректированных констант наблюдается повышение сходимости результатов расчетов отдельных компонентов, выполненных разными методами.

Корреляционный анализ для  $T\text{CO}_2$  и  $Alk$  оказался неинформативным вследствие малой ширины диапазонов, в которых изменяются эти показатели. Таким образом, расчетный способ позволяет оценить лишь концентрации отдельных компонентов карбонатной системы, но не дает возможности восстановить поле  $T\text{CO}_2$  или  $Alk$ .

## Выводы

Данные, получаемые в современный период с помощью анализатора неорганического углерода, сопоставимы с данными титриметрического анализа, они могут использоваться совместно для анализа многолетних изменений в состоянии карбонатной системы и оценки потоков неорганического углерода.

В ходе работы установлено, что в исследованном диапазоне значений pH,  $Alk$  и  $T\text{CO}_2$  для расчета фугитивности  $\text{CO}_2$ , концентраций растворенного  $\text{CO}_2$  и иона  $\text{CO}_3^{2-}$  можно использовать обе пары исходных параметров. Значения фугитивности  $\text{CO}_2$  и концентрации карбонат-иона, рассчитанные на основании  $T\text{CO}_2$  и pH, были больше полученных с использованием pH и  $Alk$  в сред-

нем на 3,0 и 9,6% соответственно. Концентрация растворенного CO<sub>2</sub>, рассчитанная с использованием TCO<sub>2</sub> и pH, была ниже полученной на основании pH и Alk в среднем на 1,0%.

Исследование модельного раствора показало, что источником разности между расчетными и определенными экспериментально величинами TCO<sub>2</sub> и Alk является неопределенность, возникающая вследствие зависимости значений констант диссоциации угольной кислоты и степени гидролиза ее производных от солености. Количественная оценка и учет этой неопределенности в расчетах пока остается нерешенной задачей. Для оценки правомерности использования скорректированных для условий Черного моря констант угольной кислоты необходимы дополнительные исследования, в частности прямое измерение парциального давления CO<sub>2</sub>.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику отдела биогеохимии моря МГИ НАН Украины О.Г. Моисеенко за помощь в выполнении экспериментальных исследований.

Данная работа выполнена в рамках проектов «Экошельф», «Стабильная экосистема» и «Морская программа» НАН Украины.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DOE (1994) Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2, A.G. Dickson & C. Goyet, eds., ORNL/CDIAC-74. [http://cdiac.ornl.gov/oceans/DOE\\_94.pdf](http://cdiac.ornl.gov/oceans/DOE_94.pdf).
2. Gypens N., Lancelot C., Borges A.V. Carbon dynamics and CO<sub>2</sub> air-sea exchanges in the eutrophied coastal waters of the Southern Bight of the North Sea: a modeling study // Biogeochem. – 2004. – № 1. – P. 147 – 157.
3. Millero F.J. The Marine Inorganic Carbon Cycle // Chem. Rev. – 2007. – 107, № 2. – P. 308 – 341.
4. Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D. CO<sub>2</sub> in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. – Elsevier, 2001. – 346 p.
5. Sabine C.L., Feely R.A. Comparison of recent Indian Ocean anthropogenic CO<sub>2</sub> estimates with a historical approach // Glob. Biogeochem. Cycles. – 2001. – 15, № 1. – P. 31 – 42. doi:10.1029/2000GB001258.
6. Dickson A.G., Sabine C.L., Christian J.R. (Eds.). 2007. Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> Measurements. PICES Special Publication, 3. 191 p.
7. Lueker T.J., Dickson A.G., Keeling C.D. Ocean pCO<sub>2</sub> calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K<sub>1</sub> and K<sub>2</sub>; validation based on laboratory measurements of CO<sub>2</sub> in gas and seawater at equilibrium // Mar. Chem. – 2000. – 70. – Issues 1 – 3. – P. 105 – 119.
8. Poisson A., Culkin F., Ridout P. Intercomparison of total alkalinity and total inorganic carbon determinations in seawater // UNESCO technical papers in marine science. – UNESCO. – 1990. – № 59. – 69 p.
9. Богоявленский А.Н., Иваненков В.Н. Определение pH // Методы гидрохимических исследований океана (ред. О.К. Бордовский, В.Н. Иваненков). – М.: Наука, 1978. – С. 104 – 110.
10. Иваненков В.Н., Ляхин Ю.И. Определение щелочности морской воды // Там же. – С. 110 – 115.
11. AS-C3 DIC Analyzer Instruction Manual. – Apollo SciTech, Inc. – 2004. – 20 p.

12. *LI-7000 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Analyzer Instruction Manual*. – LI-COR, Inc. – 2005. – 222 p.
13. *UNESCO technical papers in marine science*. № 51. Thermodynamic of the carbon dioxide system in seawater. – Paris: UNESCO, 1987. – 55 p.
14. *Prieto F.J.M., Millero F.J.* The values of  $pK_1 + pK_2$  for the dissociation of carbonic acid in seawater // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2002. – 66, № 14. – P. 2529 – 2540.
15. *Millero F.J., Pierrot D., Lee K. et al.* Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements // *Deep-Sea Res. Part I: Oceanographic Research Papers*. – 2002. – 49, № 10. – P. 1705 – 1723.

Морской гидрофизический институт НАН Украины,  
Севастополь  
E-mail: khoruzhiy@mail.ru,  
sergey@alpha.mhi.iuf.net

Материал поступил  
в редакцию 22.01.10  
После доработки 01.04.10

**АНОТАЦІЯ** На підставі гідрохімічних досліджень вод Севастопольської бухти обговорюються результати визначення карбонатної системи і загальної лужності морської води двома методами. З використанням лінійного методу найменших квадратів порівнюються результати розрахунку карбонатної системи за рН і загальною лужністю і за рН і розчиненим неорганічним вуглецем. Показано, що в дослідженому діапазоні значень рН, *Alk* і *TCO<sub>2</sub>* середні відносні розбіжності значень фугитивності CO<sub>2</sub>, концентрацій розчиненого CO<sub>2</sub> і іона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, розрахованих з використанням різних вихідних параметрів, складають 3,0; 1,0 і 9,6% відповідно.

**Ключові слова:** карбонатна система Чорного моря, загальна лужність морської води, розчинений неорганічний вуглець морської води, водневий показник морської води, порівняння методів розрахунку карбонатної системи, вимірювання розчиненого неорганічного вуглецю в морській воді.

**ABSTRACT** Based on hydrochemical studies of the Sevastopol bay waters, the results of determination of seawater carbonate system and total alkalinity by two methods are discussed. The linear least-squares method is applied to compare the results of carbonate system calculation using pH and total alkalinity, and pH and the dissolved inorganic carbon. It is shown that in the studied range of pH, *Alk* and *TCO<sub>2</sub>* values, mean relative divergences of CO<sub>2</sub> fugitivity values, concentrations of dissolved CO<sub>2</sub> and the ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> calculated using various initial parameters, make 3.0, 1.0 and 9.6%, respectively.

**Keywords:** carbonate system of the Black Sea, total alkalinity of seawater, dissolved inorganic carbon of seawater, hydrogen indicator of seawater, comparison of the methods of carbonate system calculation, measurement of dissolved inorganic carbon in seawater.